



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ACIDAS EN
MATERIALES DE Al_2O_3 y TiO_2 SULFATADAS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL**

P R E S E N T A N

**GUTIÉRREZ RODRIGUEZ LUIS ANTONIO
VÁZQUEZ HERNÁNDEZ GABRIELA**

ASESOR: Dra. MARIA ELENA MANRIQUEZ RAMIREZ



**CIUDAD DE MÉXICO
MARZO 2017**

T-052-16

Ciudad de México, 25 de abril del 2016.

A los C. Pasantes:

LUIS ANTONIO GUTIÉRREZ RODRIGUEZ
GABRIELA VÁZQUEZ HERNÁNDEZ

Boleta:
2011320808
2011320644

Carrera:
IQI
IQI

Generación:
2010-2015
2010-2015

Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que la C. **Dra. María Elena Manríquez Ramírez**, sea asesora en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Colectiva**, con el título y contenido siguiente:

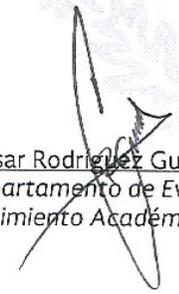
"Determinación de las propiedades acidas en materiales de Al_2O_3 y TiO_2 sulfatadas".

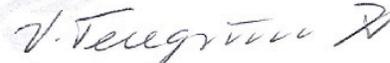
Resumen.
Introducción.
I.- Generalidades.
II.- Técnicas de caracterización.
III.- Desarrollo experimental.
IV.- Resultados y discusiones.
Conclusiones.
Bibliografía.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


Dra. Carmen Magdalena Reza San Germán
Presidente de la Academia de
Fisicoquímica.


Dra. María Elena Manríquez Ramírez
Directora de Tesis
Ced. Prof. 2299161


Ing. César Rodríguez Guerrero
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico.


Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández
Subdirector Académico



T-052-16

Ciudad de México, a 06 de marzo de 2017

A los C. Pasantes:

LUIS ANTONIO GUTIÉRREZ RODRIGUEZ
GABRIELA VÁZQUEZHERNÁNDEZ
PRESENTE

Boleta:
2011320808
2011320644

Carrera:
IQI
IQI

Generación:
2010-2015
2010-2015

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

"Determinación de las propiedades ácidas en materiales de Al_2O_3 y TiO_2 sulfatadas".

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Colectiva**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente
JURADO

M. en C. Lucía Graciela Díaz Barriga Arceo
Presidenta

Ing. Carmen Magdalena Reza San Germán
Secretaría

Ing. María Elena Manriquez Ramírez
1er. Vocal

Ing. Itzel Gutiérrez González
2° Vocal

M. en C. Miriam Estrada Flores
3er. Vocal

c.c.i.- Expediente
CRG/rcr

AGRADECIMIENTOS

A mi familia por su apoyo incondicional; motivar y fomentar en mí el deseo de superación para poder llegar al punto en donde me encuentro.

A cada uno de mis amigos que estuvo presente en éste camino y que contribuyó a mi crecimiento personal.

A la doctora María Elena Manríquez Ramírez por su apoyo, conocimiento y dedicación a este proyecto y su orientación incondicional en todo momento. A mi amigo, compañero y presentador de tesis Luis Antonio Gutiérrez Rodríguez, que siempre estuvo a mi lado en las clases de esta bella institución y a lo largo de mi carrera profesional y desarrollo de este proyecto de forma constante.

Gabriela Vázquez Hernández

A mis padres, por siempre estar presentes en éste camino, gracias a ellos, a sus esfuerzos y sacrificios, hoy se ve concluida ésta etapa de mi vida. Doy gracias por estar por y para mí en cada momento con su apoyo incondicional y, por la confianza depositada en mí.

A todos aquellos que fueron parte de este proceso, gracias por estar siempre presentes en cada una de las aventuras que ésta gran escuela me hizo vivir.

A mis maestros y a mi institución, por formarme como profesionista y brindarme una educación de calidad. Un especial agradecimiento a nuestra asesora de tesis, Dra. María Elena Manríquez R., por orientarnos y siempre creer en nosotros.

Luis Antonio Gutiérrez Rodríguez

ÍNDICE

RESUMEN	i
INTRODUCCIÓN	ii
CAPITULO I	
GENERALIDADES	1
<i>I.1 ÓXIDO DE TITANIO</i>	2
<i>I.2 TRIÓXIDO DE ALUMINIO</i>	3
<i>I.2.1 Tipo de material y estructura cristalina</i>	4
<i>I.2.2 Propiedades Fisicoquímicas del Al₂O₃</i>	5
<i>I.3 PROPIEDADES ÁCIDAS</i>	6
<i>I.4 CATÁLISIS ÁCIDA</i>	7
<i>I.4.1 Alúmina sulfatada</i>	7
<i>I.5 TIPOS DE ÁCIDEZ</i>	8
<i>I.5.1 Adsorción de Piridina</i>	9
CAPITULO II	
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	11
<i>II.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS</i>	12
<i>II.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</i>	13
<i>II.2.1 Difracción de Rayos X</i>	13
<i>II.2.1.1 Naturaleza de los Rayos X</i>	15
<i>II.2.2 Espectroscopía FTIR</i>	16
<i>II.2.3 Espectroscopía Raman</i>	18
<i>II.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido</i>	20

CAPITULO III	
DESARROLLO EXPERIMENTAL	22
<i>III.1 MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPO</i>	23
<i>III.2 SÍNTESIS</i>	23
<i>III.2.1 Cálculo de TiO_2 y Al_2O_3</i>	25
<i>III.2.2 Preparación de solución de H_2SO_4 2M</i>	26
<i>III.2.3 Sulfatación</i>	27
<i>III.2.4 Calcinación</i>	27
<i>III.3 CARACTERIZACIÓN</i>	28
<i>III.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)</i>	28
<i>III.3.2 Espectroscopia FTIR</i>	29
<i>III.3.3 Espectroscopia Raman</i>	30
<i>III.3.4 Microscopia electrónica de barrido</i>	31
<i>III.4 ADSORCIÓN DE PIRIDINA</i>	32
CAPITULO IV	
RESULTADOS Y DISCUSIONES	33
CONCLUSIONES	48
BIBLIOGRAFÍA	48

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I. 1 Estructuras cristalinas del dióxido de titanio.	2
Figura I. 2 Representación de los cristales del óxido de aluminio (Corundum)	4
Figura I. 3 Generación de sitios ácidos en alúmina	8
Figura I. 4 Modos de adsorción de Piridina en superficies Lewis y sitios Brönsted.	9
Figura II. 1 Esquema general de un Difractómetro de Rayos X.	14
Figura II. 2 Esquema general de un Espectrómetro por FTIR.	17
Figura II. 3 Esquema general de un Espectrómetro Raman.	19
Figura II. 4 Esquema general de un Microscopio Electrónico de Barrido.	21
Figura III. 1 Difractómetro de rayos X (Rigaku). CNMN-IPN.	28
Figura III. 2 Espectrómetro FTIR c/ATR (Spectrum Two). ESIQIE-IPN.	29
Figura III. 3 Espectrómetro Raman (LAB-RAM). CNMN-IPN.	30
Figura III. 4 Microscopio Electrónico de Barrido de Ultra Alta Definición (JEOL). CNMN-IPN.	31
Figura IV. 1 Difracción de Rayos X del sistema Al_2O_3/TiO_2	34
Figura IV. 2 Espectro FTIR del sistema Al_2O_3/TiO_2	35
Figura IV. 3 Espectro Raman del sistema Al_2O_3/TiO_2	36
Figura IV. 4 Espectro FTIR del sistema Al_2O_3/TiO_2 (Absorción de Piridina)	39
Figura IV. 5 Espectro generación de la acidez mediante la sulfatación	39
Figura IV. 6 Micrografía obtenida por SEM de Al_2O_3 .	40
Figura IV. 7 Micrografía obtenida por SEM de TiO_2 .	41
Figura IV. 8 Micrografía obtenida por SEM de TiO_2 - 30.	42
Figura IV. 9 Micrografía obtenida por SEM de TiO_2 - 40.	43
Figura IV. 10 Micrografía obtenida por SEM de TiO_2 - 50.	44
Figura IV. 11 Ampliación de la micrografía obtenida por SEM de TiO_2 - 50.	45

ÍNDICE DE TABLAS Y ESQUEMAS

Tabla I. 1 Bandas características de Piridina adsorbida en sitios ácidos.	10
Tabla III. 1 Reactivos y equipos empleados en la síntesis	23
Tabla III. 2 Resultados de las cantidades necesarias de TiO_2 y Al_2O_3 .	25
Tabla IV. 1 Desplazamientos Raman de TiO_2	37
Tabla IV. 2 Tipos de sitios ácido obtenidos con la adsorción de Piridina	38
Tabla IV. 3 Composición química de los catalizadores	45
Tabla IV. 4 Procesos industriales en los que se hace uso de la catálisis ácida	46
Tabla IV. 5 Tipos de catalizadores ácidos	46
Esquema III. 1 Preparación de los catalizadores.	24
Esquema III. 2 Adsorción de Piridina con FTIR.	32

RESUMEN

En la Industria Química siempre se ha tenido la necesidad de controlar las reacciones fisicoquímicas, con el fin de obtener productos con cualidades específicas y de alta calidad; para ello se han utilizado diversos tipos de catalizadores, sin embargo, los catalizadores ácidos son los de mayor importancia en esta industria, debido a las innumerables reacciones a las que se pueden aplicar, así mismo esta importancia también radica en utilizar catalizadores heterogéneos debido a la facilidad de separarlos del medio de reacción, disminuyendo el costo de operación.

El incremento del carácter ácido de los materiales comúnmente se hace por impregnación del grupo sulfato por medio de una solución de ácido sulfúrico, al cual se le adiciona el catalizador hasta sequedad y posteriormente es fijado por calcinación de los materiales.

La estabilidad del grupo sulfato se debe a que se adsorbe químicamente en la superficie del material generando propiedades ácidas.

En el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos al caracterizar óxidos mixtos de Al_2O_3 - TiO_2 sulfatados, variando el contenido de TiO_2 , sintetizados por el método precipitación. Las técnicas de caracterización empleadas fueron: Difracción de Rayos X, Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía Raman, Microscopía Electrónica de Barrido y Determinación de propiedades ácido- base por medio de la técnica de Adsorción de Piridina por FTIR.

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores ácidos se han utilizado por largo tiempo en la industria química con el fin de obtener productos de alta calidad, sin embargo la mayoría éstos son líquidos, los cuales son difíciles de separar llevando inmerso un proceso extra para su extracción, que al final no es total; perjudicando económicamente, debido al costo extra que representa un segundo proceso, además es difícil reactivar un catalizador líquido y por tanto implica un desecho perjudicial al medio ambiente.

En años recientes se implementaron los catalizadores ácidos en estado sólido soportados en un óxido con el fin de incrementar la acidez, pero hoy en día se está implementando la síntesis de catalizadores mixtos, los cuales al mezclarse y ser parte de un solo producto activo aumentan su acidez y eficiencia.

La importancia de usar óxidos mixtos como soporte para catalizadores parece atractivo en vista de la posibilidad de cambiar ciertas propiedades favorables de los óxidos individuales. Los óxidos mixtos son preparados con frecuencia con el objeto de encontrar efectos sinérgicos, es decir, producir un material con propiedades superiores a una combinación lineal de sus constituyentes.

En muchos casos, el mejoramiento de la actividad y la selectividad después de mezclar los óxidos se asocia con la creación de defectos de superficie o con la creación de sitios Brönsted fuertes causados por la necesidad de tener cationes estabilizadores de carga.

En los últimos años se ha enfocado el interés hacia el desarrollo, estudio y uso potencial de catalizadores sólidos ácidos, debido a que estos alternativamente pueden llegar a remplazar a los catalizadores ácidos líquidos muy corrosivos y peligrosos como el HF y el H₂SO₄, que hasta la fecha son utilizados ampliamente en muchas reacciones relacionadas con procesos de hidrocarburos en las refinerías del petróleo, en la síntesis de fármacos y en la química fina.

El usar catalizadores sólidos ácidos es más atractivo debido a que tienen varias ventajas sobre los catalizadores ácidos líquidos, como son la facilidad de separarlos de la mezclas de reacción, es posible su regeneración y por lo tanto volver a ser usados y además, su posible influencia en la selectividad.

La presente tesis tiene como objetivo, verificar la determinación de las propiedades acidas catalizadores sólidos mixtos.

El Capítulo I tiene por objeto explicar las generalidades de los reactivos utilizados (óxido de titanio y trióxido de aluminio), así como explicar brevemente el tema de catálisis acida. El Capítulo II está dedicado a las técnicas instrumentales utilizadas durante la experimentación. El Capítulo III describe de forma general los pasos que se siguieron para obtener las catalizadores; así como también se hace alusión a los reactivos y equipos empleados. Por último, el Capítulo IV está dedicado a la discusión de resultados.

CAPITULO I

GENERALIDADES

1.1 ÓXIDO DE TITANIO

El óxido de titanio se ha utilizado como soporte de catalizadores metálicos o bimetálicos. Se ha reportado gran interacción entre los metales y el óxido de titanio que pueden facilitar la actividad catalítica y mejorar la selectividad del catalizador por la fuerte interacción metal-soporte [8, 32, 53]. El óxido de titanio se comporta como semiconductor debido a los diferentes estados de oxidación que puede adoptar en la red, los cuales provocan una deformación de la densidad electrónica de los metales que se soportan óxido de titanio.

Las aplicaciones de los catalizadores a base de TiO_2 son; la oxidación parcial para la producción de ácidos orgánicos ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$) [35], metanación (Ru , Ni/TiO_2 , efecto SMSI), isomerización ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) [7], fotocatalíticas (Pt-TiO_2) [52] y oxidación de CO [40].

De acuerdo a su morfología física, el dióxido de titanio se presenta en tres formas cristalinas: brookita, anatasa y rutilo, como se muestra en la Figura I.1, estas formas cristalinas se encuentran en la naturaleza, siendo la más abundante y estable el rutilo [28].

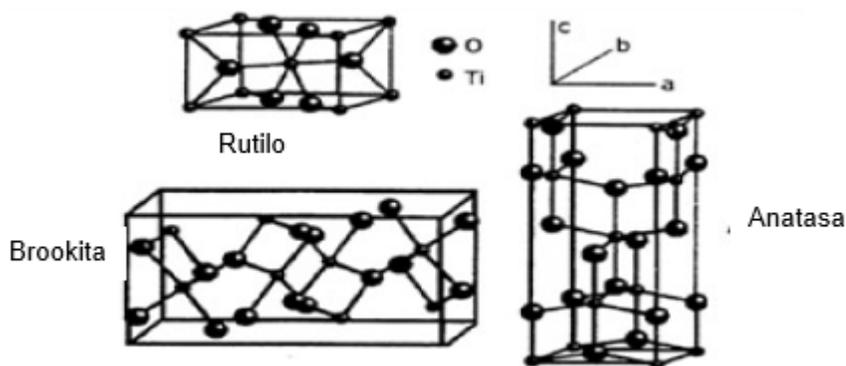


Figura I. 1 Estructuras cristalinas del dióxido de titanio. Las esferas grandes representan los átomos de oxígeno y las pequeñas los átomos de titanio.

1.2 TRIÓXIDO DE ALUMINIO

El óxido de aluminio es generalmente conocido como alúmina o corundum, es un material que debido a sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas es empleado en una gran cantidad de aplicaciones, desde material refractario o aislante, soporte, como herramientas de corte o abrasivo, para fines biomédico en implantes ortopédicos, bases para cosméticos, últimamente ha sido empleado como material que adsorbe iones tanto metálicos como inorgánicos. El óxido de aluminio es encontrado en la naturaleza como un mineral ígneo y metamórfico y ha sido fabricado artificialmente a través de diversas técnicas a altas temperaturas para establecer un cambio de fase por medio de la temperatura.

Hablando de materiales utilizados como soportes catalíticos, encontramos entre ellos a la alúmina, la cual es el soporte comercial más utilizado, debido a su excelente estabilidad térmica y a que posee un amplio espectro de propiedades físicas, químicas y catalíticas. La variedad más empleada es la α – alúmina, la cual tiene una superficie moderada de $250 \text{ m}^2/\text{g}$, tiene una moderada estabilidad térmica de hasta 900°C y una muy buena capacidad para formar partículas mecánicamente estables ^[13].

La estructura cristalina del corundum es descrita por Wefers como una estructura hexagonal compacta de iones de O_2^- con Al^{+3} . Esta estructura se puede visualizar como un conjunto de capas de iones (O_2^-) y (Al^{+3}), existiendo capas interlaminares entre el aluminio y el oxígeno, la dirección cristalográfica se encuentra bien establecida, pero podría estar en cualquier dirección; por lo que se define que las propiedades superficiales de las diferentes fases cristalinas del corundum son muy similares, sin embargo el método de preparación de los materiales puede afectar la distribución de los defectos cristalinos ^[5].

1.2.1 Tipo de material y estructura cristalina

La alúmina se presenta en diferentes tipos o fases, cada una de sus fases tiene propiedades muy diferentes tomando en cuenta su morfología y su tamaño, los tipos de alúmina se definen de acuerdo a las tres modificaciones más importantes, fase alfa (estable), kappa (metaestable) y la gamma (metaestable).

Los cristales de óxido de aluminio son normalmente de estructura hexagonal y son pequeños, los granos de mayor tamaño se forman de numerosos cristales.

La estructura octaédrica de alúmina, donde 6 grupos hidroxilos (OH^-) o átomos de oxígeno están dispuestos de tal forma que cada uno forma un vértice de un octaedro que se mantiene unido por un átomo de aluminio en el centro; algunas veces el aluminio es sustituido por hierro en estado ferroso o férrico. Los octaedros se encuentran unidos entre sí en una lámina conocida como hoja de alúmina octaédrica [47].

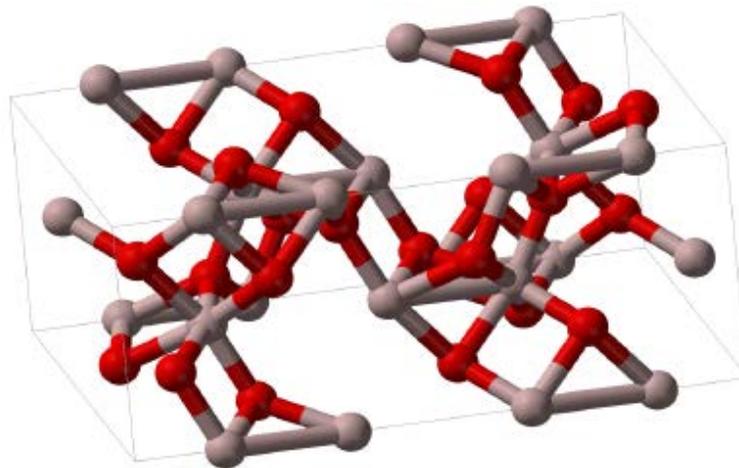


Figura I. 2 Representación de los cristales del óxido de aluminio (Corundum) [26]

1.2.2 Propiedades Fisicoquímicas del Al_2O_3

La alúmina tiene propiedades que la hacen especialmente apta para aplicaciones donde la temperatura (regularmente alta) es un factor crítico, además de su relativa facilidad para adaptarse a diversos trabajos y usos. Su dureza ha permitido darle forma a la industria del abrasivo, que es de las más antiguas y rentables.

El amplio uso de la alúmina especialmente como adsorbente, catalizador y soporte en procesos petroquímicos y de refinación, se debe a su extrema dureza, costo, buena estabilidad térmica, gran área específica y a la marcada interacción con los metales de transición que son depositados en ella. [14, 41]

El óxido de aluminio es anfótero, es decir, presenta a la vez propiedades ácidas y básicas, su peso molecular de 101.96 g/mol.

Las alúminas son producidas a nivel industrial, por precipitación, secado y calcinación de oxi- hidróxidos de aluminio. [41]

Es importante mencionar que el óxido de aluminio posee diversas fases cristalinas, las cuales tienen que ver con las condiciones de presión y/o temperatura de formación. La forma más estable del óxido de aluminio (α -alúmina) se logra obtener a partir de diversas materias primas o precursores, los cuales se hacen pasar por tratamientos térmicos para el cambio de fase que resulta el más estable.

Las propiedades físicas, químicas y catalíticas de las alúminas dependen de su estructura cristalina; las diferencias en las propiedades que puedan presentar las alúminas se deben a los diferentes métodos y condiciones de preparación, los cuales, producen diferentes grados de hidratación e impurezas en la alúmina. [9, 11, 41, 49]

1.3 PROPIEDADES ÁCIDAS

La catálisis ácido-base fue de los primeros fenómenos catalíticos observados por investigadores como Ostwald, Arrhenius, Brönsted, Euler, etc. La constatación de que la presencia de un ácido aceleraba u orientaba ciertas reacciones químicas fue el inicio para una serie de investigaciones realizadas a fines del siglo pasado e inicios de éste, que se tradujeron en una serie de numerosas aplicaciones industriales como la esterificación, la saponificación, la hidrólisis, la halogenación, la condensación, etc.

Muchas publicaciones tratan de las propiedades ácido-básicas de la superficie de la alúmina. Tanabe ^[48] demostró la existencia de sitios ácidos tipo Brönsted y Lewis.

Según Shwab ^[45] probó la existencia de sitios básicos sobre la superficie de la alúmina. Para Yamadaya ^[54] las propiedades básicas de la alúmina se elevan cuando ésta se pone en contacto con agua. En este caso los sitios ácidos de Lewis son transformados en sitios ácidos de Brönsted los cuales son muy débiles de acuerdo a Pines ^[38].

De acuerdo a J.B. Peri ^[37] existen sitios básicos de diferente fuerza que dependen de los átomos que circundan a los iones de oxígeno cargados negativamente. Santacesaria ^[16] considera que durante la manipulación y almacenaje de la alúmina, ésta adsorbe humedad que transforman los sitios ácidos de Lewis en sitios ácidos de Brönsted, sin afectar el número total de sitios ácidos-básicos presentes en la alúmina.

1.4 CATÁLISIS ÁCIDA

En los últimos años se ha enfocado el interés hacia el desarrollo, estudio y uso potencial de catalizadores sólidos ácidos, debido a que estos alternativamente pueden llegar a remplazar a los catalizadores ácidos líquidos muy corrosivos y peligrosos como el HF y el H_2SO_4 , que hasta la fecha son utilizados ampliamente en muchas reacciones relacionadas con procesos de hidrocarburos en las refinerías del petróleo, en la síntesis de fármacos y en la química fina. Los catalizadores ácidos líquidos son fuente de contaminación, son de riesgo industrial y causan corrosión en los equipos [28, 39, 44].

Por consiguiente, los catalizadores sólidos son alternativos para diseñar procesos limpios, de tal manera que el medio ambiente se vea protegido.

El usar catalizadores sólidos ácidos es más atractivo debido a que tienen varias ventajas sobre los catalizadores ácidos líquidos, como son la facilidad de separarlos de la mezclas de reacción, es posible su regeneración y por lo tanto volver a ser usados, además de su posible influencia en la selectividad [1, 2, 42, 51]. Estas ventajas ofrecen procesos económicos más favorables y sobre todo que disminuyen la contaminación [17, 23, 43].

Se ha encontrado que aniones como el SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , WO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , F^- y OH^- refuerzan o mejoran la acidez y otras propiedades fisicoquímicas, como la estabilidad térmica y la mesoporosidad [10, 21, 22, 30].

1.4.1 Alúmina sulfatada

Diferentes óxidos como el TiO_2 [19, 47], ZrO_2 [6, 20] y FeO_3 [46], muestran gran acidez y mejora en su actividad catalítica cuando se les adiciona iones sulfato desde una solución acuosa de $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ o de H_2SO_4 . Los sólidos impregnados con iones sulfato presentan superacidez y un gran impacto en su selectividad [18].

Cuando la fuerza ácida de un sólido es mayor a la fuerza ácida del ácido sulfúrico al 100%, $\text{H}_0 < -11.9$; se le llama sólido súper ácido. Estos sólidos presentan actividad catalítica hacia las reacciones de isomerización esquelética y alquilación de parafinas, acilación de aromáticos, deshidratación de alcoholes, etc.

1.5 TIPOS DE ÁCIDEZ

Existen dos tipos de sitios ácidos, uno la acidez tipo Brönsted y la acidez tipo Lewis. La acidez tipo Brönsted teorizó que un átomo de hidrógeno (presente siempre en ácido) se ioniza una vez disuelto en agua, pierde su electrón y se convierte en un donante protón. El ión hidróxido, que se produce cuando se forma un álcali y se disuelve en agua se le llama receptor del protón. Por lo tanto para un catalizador sólido se tendrá un sitio Brönsted cuando sea capaz de ceder un protón.

Un ácido tipo Lewis es aquella sustancia que puede aceptar un par de electrones, mientras que una base tipo Lewis será aquella sustancia capaz de donar los electrones. En un catalizador sólido, la acidez tipo Lewis será un sitio superficial capaz de recibir un electrón y entonces se coordina con agentes nucleofílicos ^[18].

En la Figura I.3 se esquematiza la generación un sitio ácido en la alúmina. También se representa la forma de determinar la acidez en los sólidos.

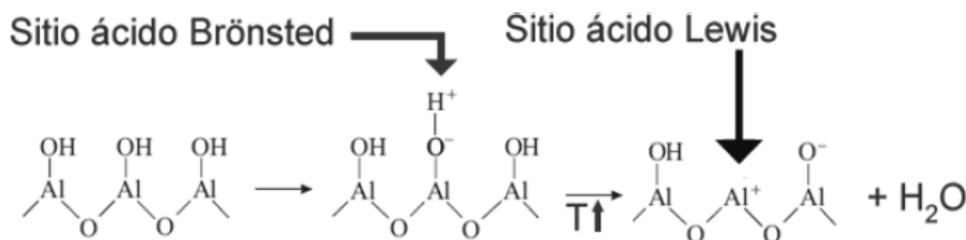


Figura I. 3 Generación de sitios ácidos en alúmina

1.5.1 Adsorción de Piridina

La piridina se ha usado ampliamente como adsorbato en medidas de termodesorción programada. Tiene la ventaja de ser una base más débil que el amoníaco, por lo tanto se adsorbe selectivamente sobre los sitios ácidos fuertes. Su gran tamaño, sin embargo, restringe su accesibilidad a poros pequeños ^[51].

De acuerdo con la definición de acidez, cuando la conversión involucra la transferencia de un protón a la especie adsorbida, la acidez es del tipo Brönsted, mientras que si la especie adsorbida comparte su par electrónico con la superficie del sólido, la acidez es de tipo Lewis. Como los métodos para determinar la cantidad de sitios ácidos y la fuerza ácida (TDP de NH_3) no distinguen entre el tipo de estos sitios ácidos, para deducir la acción catalítica de un sólido ácido es necesario distinguir entre la acidez Brönsted y Lewis.

Aplicando la espectroscopia infrarroja es posible distinguir entre la acidez Brönsted y Lewis, si a la superficie de un sólido se le adsorbe una molécula básica como la piridina. Esta base se adsorbe de diferentes formas sobre los sitios ácidos Brönsted y Lewis y pueden ser identificadas y cuantificadas mediante espectroscopia infrarroja.

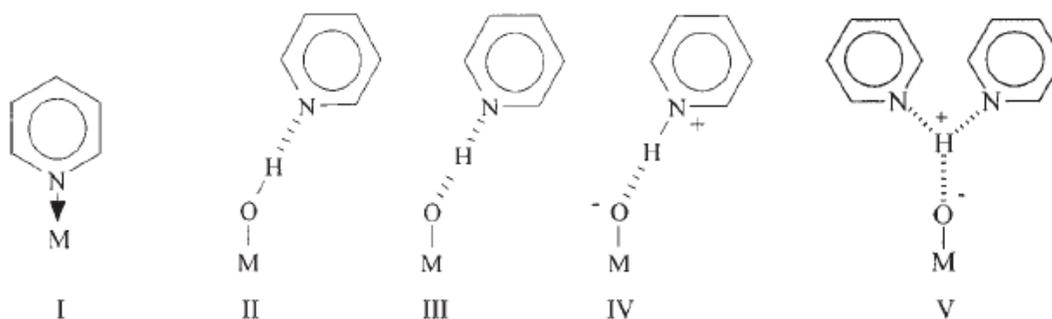
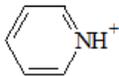


Figura I. 4 Modos de adsorción de Piridina en superficies Lewis y sitios Brönsted.

En la Tabla I.1 se muestra el tipo de estructura adsorbida y la asignación de las principales bandas de piridina adsorbida sobre sólidos ácidos.

Tabla I. 1 Bandas características de Piridina adsorbida en sitios ácidos.

Naturaleza de la especie	Estructura adsorbida	Longitud de onda (cm^{-1})
Ion piridinio (Brønsted)		1638, 1620, 1545 y 1490
Piridina enlazada coordinadamente (Lewis)	 	1620, 1577, 1490 y 1450
Piridina fisisorbida		pico muy ancho a 3000

De estas reacciones es posible obtener información acerca de la acidez de los sólidos estudiando los cambios en las vibraciones del anillo de piridina en la región espectral de 1700 a 1400 cm^{-1} . La cuantificación experimental de la acidez requiere de un sistema especial o celda que permita tener un vacío confiable y un control adecuado de la temperatura.

CAPITULO II

TÉCNICAS DE

CARACTERIZACIÓN

II.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS ^[31]

La caracterización práctica de un catalizador nos proporciona tres tipos de información:

- Composición y estructura química
- Textura y propiedades mecánicas
- Actividad catalítica

Composición y estructura química: Se refiere al estudio de la composición elemental; la composición, estructura y proporciones de las fases individuales presentes. La composición superficial; la naturaleza y proporciones de los grupos funcionales que pueden estar presentes en la superficie.

Textura y propiedades mecánicas: Con respecto a la textura, se cubre el estudio de la morfología y la estructura geométrica del catalizador, abarcando desde macro hasta microescalas. Trata de la forma y tamaño de las unidades del catalizador (partículas individuales, pellets, etc.); estructura de poro, área superficial total, la disposición de las fases individuales entre sí.

El estudio de las propiedades mecánicas se refiere a aquellas que son de importancia a nivel industrial, tales como: resistencia a la abrasión, dureza y resistencia al choque térmico.

Actividad catalítica: La caracterización de un catalizador en términos de actividad es una medida cuantitativa de la habilidad de un catalizador de acelerar una reacción química bajo condiciones específicas. Se habla entonces de velocidad de reacción, además de incluir la selectividad a productos.

II.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Existe una gran variedad de técnicas que son usadas para la caracterización de sólidos y superficies. Las técnicas más utilizadas son:

- Difracción de Rayos X
- Espectroscopía FTIR
- Espectroscopía Raman
- Microscopía de Electrónica de Barrido

II.2.1 Difracción de Rayos X ^[3]

Esta técnica permite determinar el tamaño y composición de las partículas cristalinas contenidas en los sólidos. De tal forma que es útil para determinar las fases y compuestos presentes en los catalizadores, siempre y cuando su estructura cristalina exceda los 4 nm ya que tamaños menores no son detectables por esta técnica.

La difracción surge a partir de la interferencia entre ondas. Cuando las amplitudes se encuentran en la misma fase, se incrementan mutuamente, y su intensidad crece; cuando se encuentran fuera de fase se cancelan y la intensidad descende. Si las ondas comienzan en la misma fuente, sus fases relativas dependen de la longitud de sus trayectorias.

Los rayos X pueden difractarse al atravesar un cristal, o ser dispersados por él, ya que el cristal está formado por redes de átomos regulares que actúan como redes de difracción muy finas.

Los diagramas de interferencia resultantes pueden fotografiarse y analizarse para determinar la longitud de onda de los rayos X incidentes o la distancia entre los átomos del cristal, según cuál de ambos datos se desconozca.

Los Rayos X se producen siempre que una partícula eléctricamente cargada y moviéndose con suficiente energía sufre una brusca desaceleración. En los tubos de Rayos X se emplean electrones acelerados mediante una diferencia de potencial de unas decenas de miles de voltios que se dirigen contra el ánodo o anticátodo metálico, la longitud de onda de la radiación emitida depende de la energía de los electrones incidentes. En el lugar del impacto se producen Rayos X que radian en todas direcciones, pero sólo una mínima parte de la energía de los electrones se transforma en Rayos X. [54]

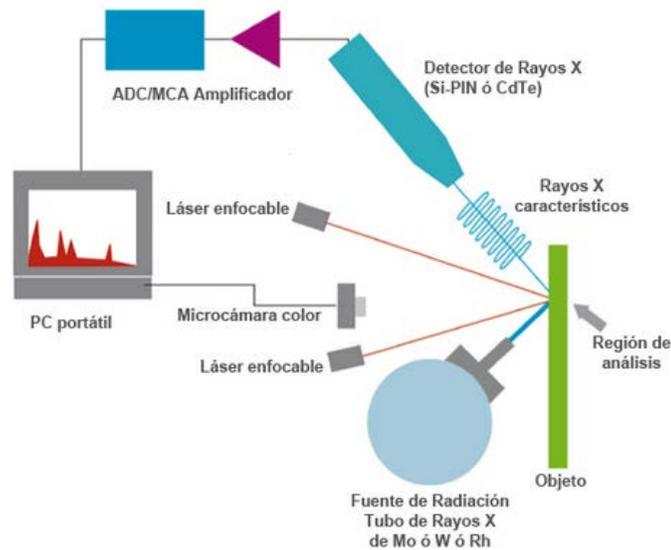


Figura II. 1 Esquema general de un Difractómetro de Rayos X.

II.2.1.1 Naturaleza de los Rayos X

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas cuya longitud de onda va desde unos 10 nm hasta 0,001 nm (1 nm o nanómetro equivale a 10^{-9} m). Cuanto menor es la longitud de onda de los rayos X, mayores son su energía y poder de penetración. Los rayos de mayor longitud de onda, cercanos a la banda ultravioleta del espectro electromagnético, se conocen como rayos X blandos; los de menor longitud de onda, que están más próximos a la zona de rayos gamma o incluso se traslapan con ésta, se denominan rayos X duros. Los rayos X formados por una mezcla de muchas longitudes de onda diferentes se conocen como rayos X 'blancos', para diferenciarlos de los rayos X monocromáticos, que tienen una única longitud de onda.

Tanto la luz visible como los rayos X se producen a raíz de las transiciones de los electrones atómicos de una órbita a otra. La luz visible corresponde a transiciones de electrones externos y los rayos X a transiciones de electrones internos.

Los rayos X se producen siempre que se bombardea un objeto material con electrones de alta velocidad. Gran parte de la energía de los electrones se pierde en forma de calor; el resto produce rayos X al provocar cambios en los átomos del blanco como resultado del impacto. Los rayos X emitidos no pueden tener una energía mayor que la energía cinética de los electrones que los producen.

En otras palabras, un electrón de alta velocidad que choca contra el blanco puede hacer dos cosas: inducir la emisión de rayos X de cualquier energía menor que su energía cinética o provocar la emisión de rayos X de energías determinadas, que dependen de la naturaleza de los átomos del blanco.

II.2.2 Espectroscopía FTIR [4]

La espectroscopía de Transformada de Fourier (FTIR) es una excelente técnica para investigar de manera cualitativa el comportamiento de los grupos funcionales (bandas estructurales) de los sólidos, y se refiere generalmente a la parte del espectro electromagnético comprendida entre las regiones visible y microondas, la cual abarca de los 4000 a los 400 cm^{-1} .

Los núcleos de los átomos enlazados experimentan vibraciones u oscilaciones de modo similar a dos pelotas unidas por un resorte. Cuando las moléculas absorben radiación infrarroja, la energía adquirida causa un aumento en la amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados: la molécula se sitúa en un estado vibracional excitado. (Esta energía absorbida se disipa posteriormente en forma de calor, al regresar la molécula al estado basal). La longitud de onda de la absorción depende de las masas relativas de los átomos, de las constantes de fuerza de los enlaces y la geometría de los átomos. Por lo tanto, diferentes tipos de enlaces absorben radiación infrarroja a diferentes longitudes de onda.

Un enlace dentro de una molécula puede experimentar tipos diferentes de oscilación y, por consiguiente, ese enlace puede absorber energía a más de una longitud de onda.

Las cantidades relativas de energía absorbida varían también de enlace a enlace. Ello se debe, en parte, a cambios en el momento de enlace cuando se absorbe la radiación. Los enlaces no polares dan lugar a absorciones débiles, mientras que los enlaces polares originan absorciones mucho más intensas.

En la espectroscopía infrarroja la longitud de onda de la radiación electromagnética tiene la misma frecuencia de vibración de las moléculas en la muestra. De esta manera, un espectrómetro es un instrumento capaz de medir la intensidad de una banda estrecha de radiación electromagnética continua en un rango amplio de longitud de onda.

La sensibilidad de los diferentes métodos espectroscópicos puede aumentar en forma significativa si se le aplica la Transformada de Fourier (FT), obteniendo como resultado la recuperación de señales débiles en un fondo ruidoso.

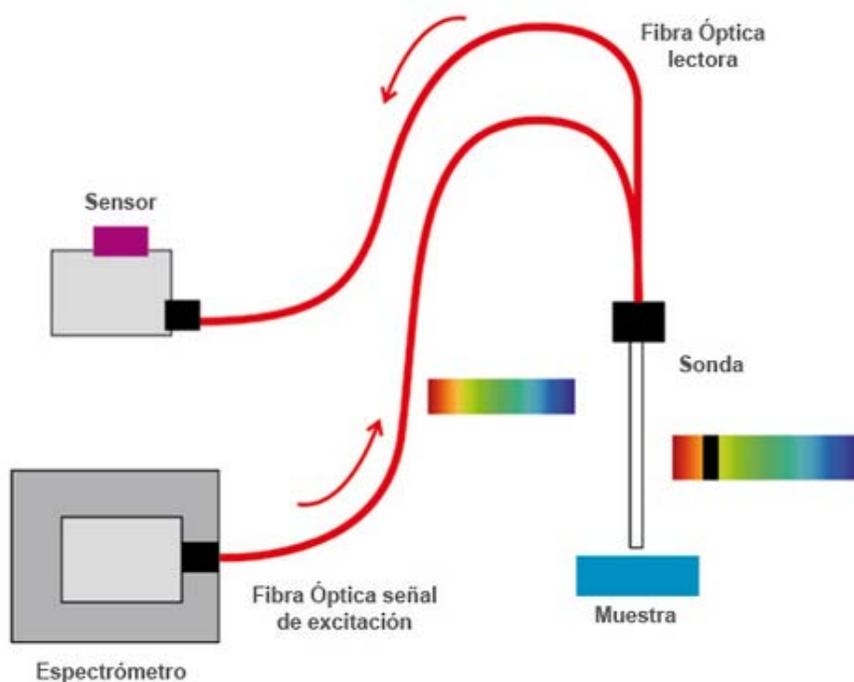


Figura II. 2 Esquema general de un Espectrómetro por FTIR.

II.2.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se basa en las transiciones vibracionales y rotacionales, similares a la espectroscopia infrarroja. Dado que las reglas de selección son diferentes, la información obtenida frecuentemente complementa la obtenida por los estudios de infrarrojo y proporciona información estructural muy valiosa.

El efecto de dispersión Raman surge a partir de la interacción de la luz incidente con los electrones de una molécula iluminada. En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía. Así el resultado de la dispersión Raman es cambiar el estado vibracional de la molécula.

En otras palabras, la espectroscopía Raman ayuda al estudio de las vibraciones de moléculas poli-atómicas. Para que una vibración sea activa en espectroscopia Raman tiene que dar un cambio en el momento dipolar molecular. Para muchas moléculas con cierta simetría, uno o más de los modos normales no corresponden a ningún cambio del momento dipolar, por lo que el estudio del espectro IR puede no dar todas las frecuencias de modos normales.

Estos modos inactivos en IR pueden ser activos en Raman, permitiendo así la determinación de sus frecuencias. [34]

La espectroscopía Raman convencional presenta los siguientes problemas: el primero es la fluorescencia de la muestra, el segundo es la escasa precisión en la frecuencia y por lo tanto no se puede tener una sustracción espectral aceptable y, el tercero es que los experimentos de alta resolución son difíciles de realizar. [15]

En cambio la espectroscopía FT-Raman en el infrarrojo tiene las siguientes ventajas: Reducción o eliminación de la fluorescencia, alta resolución, detección a baja frecuencia, etc. Tomando en cuenta esto la espectroscopia FT-Raman ha mostrado ser una mejora a la espectroscopia Raman convencional.

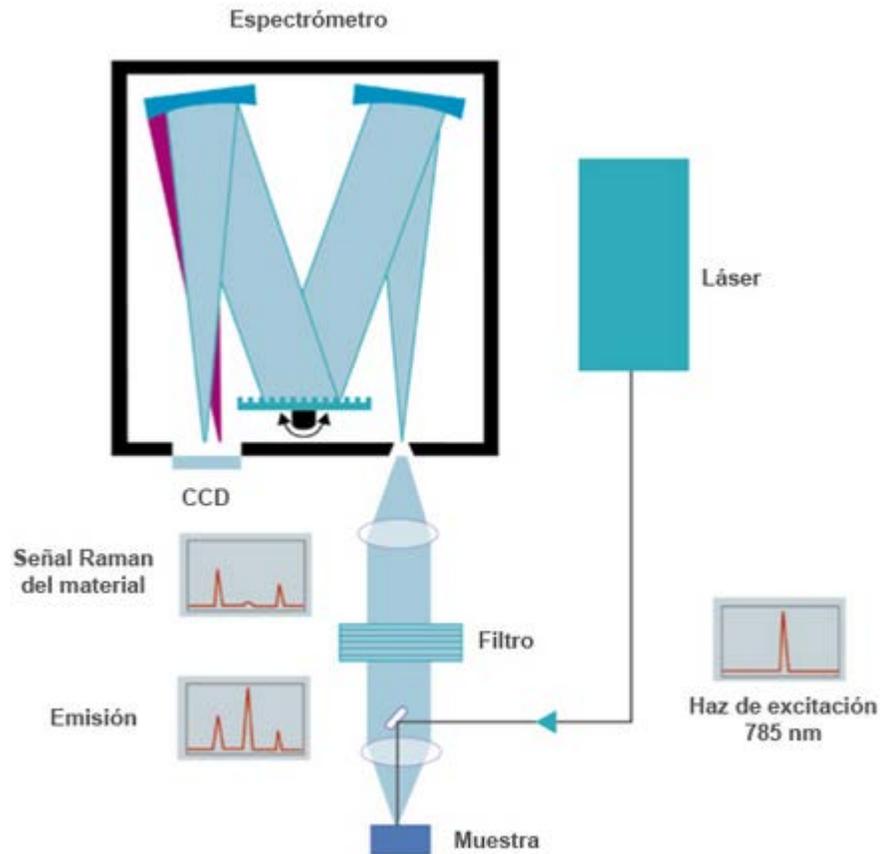


Figura II. 3 Esquema general de un Espectrómetro Raman.

II.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido ^[24]

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos.

Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies.

Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores científicos y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~1 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

La preparación de las muestras es relativamente sencilla las principales características son: muestra sólida, conductora. Caso contrario, la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. De lo contrario, las muestras no conductoras se trabajan en bajo vacío.

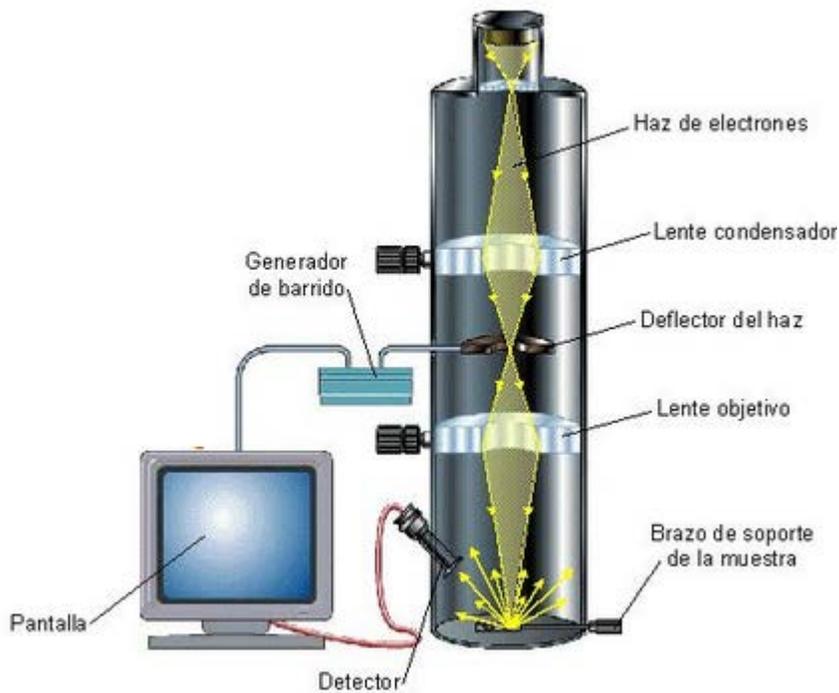


Figura II. 4 Esquema general de un Microscopio Electrónico de Barrido.

CAPITULO III
DESARROLLO
EXPERIMENTAL

III.1 MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPO

En la Tabla III.1 se encuentran los equipos y reactivos empleados para la preparación y caracterización de los catalizadores,

Tabla III. 1 Reactivos y equipos empleados en la síntesis

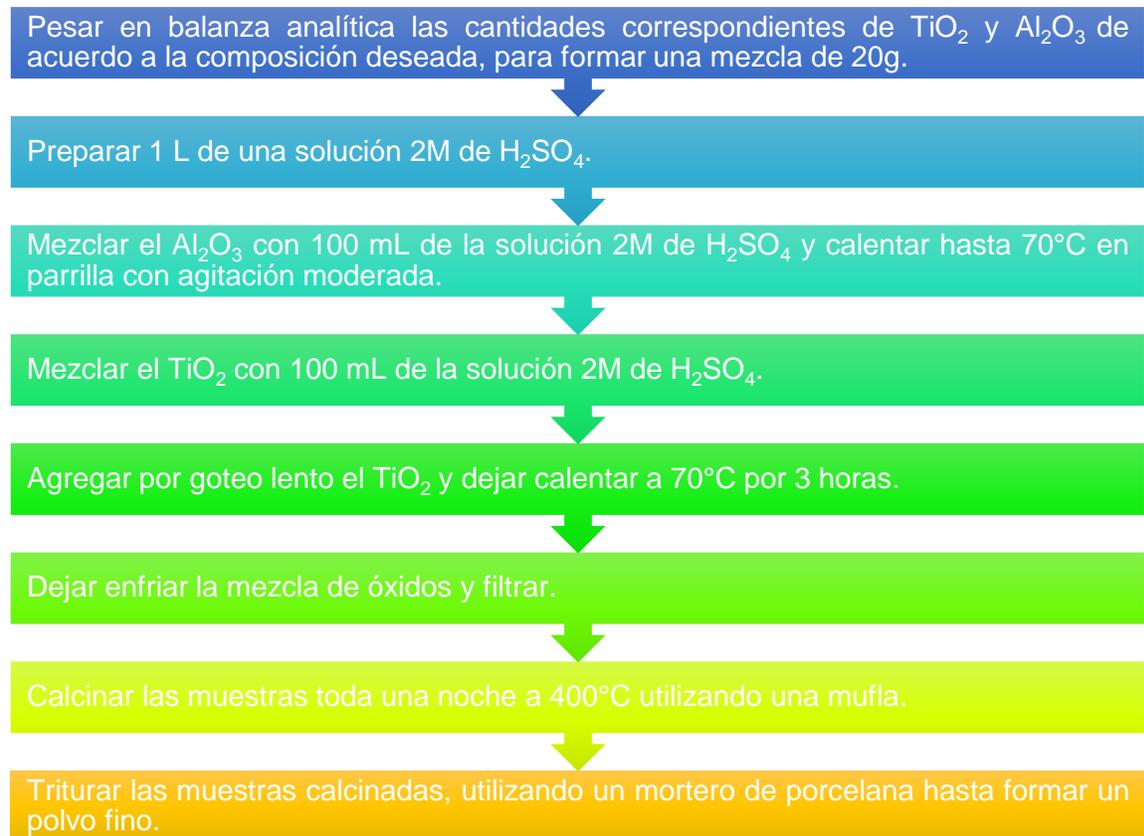
Reactivos	Equipos
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Sigma-Aldrich®)	Mufla (Thermo Scientific "Thermoline")
TiO_2 (Sigma-Aldrich®)	Balanza analítica (Mettler Toledo AB204)
H_2SO_4 (assay: 95-98% Sigma-Aldrich®)	Agitador magnético (Thermo Scientific "Cimarec")
Piridina (assay: >99% Sigma-Aldrich®)	
Agua destilada	

III.2 SÍNTESIS

Los catalizadores sintetizados comprenden composiciones (peso) de:

- 30% TiO_2 – 70% Al_2O_3
- 40% TiO_2 – 60% Al_2O_3
- 50% TiO_2 – 50% Al_2O_3
- 100% TiO_2
- 100% Al_2O_3

Los cuales se prepararon de acuerdo a la siguiente metodología:



Esquema III. 1 Preparación de los catalizadores.

III.2.1 Cálculo de TiO₂ y Al₂O₃

Se calculan las cantidades necesarias de TiO₂ y Al₂O₃ de acuerdo a la composición correspondiente.

Ejemplo: 30% TiO₂ – 70% Al₂O₃

$$m_{TiO_2} = 20 \text{ g catalizador} \left| \frac{30 \% TiO_2}{100 \% catalizador} \right| = 6 \text{ g TiO}_2$$

$$m_{Al_2O_3} = 20 \text{ g catalizador} \left| \frac{70 \% Al_2O_3}{100 \% catalizador} \right| = 14 \text{ g Al}_2O_3$$

Realizando estos cálculos para cada uno de los %peso requerido, se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla III.2.

Tabla III. 2 Resultados de las cantidades necesarias de TiO₂ y Al₂O₃.

Componente	30% TiO ₂ 70 %Al ₂ O ₃	40% TiO ₂ 60 %Al ₂ O ₃	50% TiO ₂ 50 %Al ₂ O ₃	100% TiO ₂ Al ₂ O ₃	TiO ₂ 100 %Al ₂ O ₃
TiO ₂	6 g	8 g	10 g	20 g	0
Al ₂ O ₃	14 g	12 g	10 g	0	20 g

III.2.2 Preparación de solución de H_2SO_4 (2M)

De acuerdo a los siguientes datos, se procede a hacer el cálculo para determinar la cantidad de H_2SO_4 necesario para preparar la solución 2M.

$$PM_{H_2SO_4} = 98.08 \text{ mol/g}$$

$$\rho_{H_2SO_4} = 1.84 \text{ g/mL}$$

$$Pureza_{H_2SO_4} = 98\%$$

$$M = \frac{n}{V}$$

$$\therefore n_{H_2SO_4} = M * V_{sol'n} = 2 \frac{\text{mol}}{L} * 1 L = 2 \text{ mol}$$

$$m_{H_2SO_4} = \frac{n_{H_2SO_4} * PM_{H_2SO_4}}{Pureza_{H_2SO_4}} = \frac{(2 \text{ mol}) \left(98.08 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)}{0.98} = 200.16 \text{ g}$$

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$\therefore V_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{\rho_{H_2SO_4}} = \frac{200.16 \text{ g}}{1.84 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 108.8 \text{ mL}$$

Una vez determinada la cantidad necesaria de H_2SO_4 , ésta se agrega a un matraz aforado de 1L, posteriormente se agrega la cantidad suficiente de agua destilada para llegar al aforo.

III.2.3 Sulfatación

Los catalizadores fueron sulfatados utilizando al H_2SO_4 como catalizador de hidrólisis y como precursor de los iones sulfato. Estas muestras fueron impregnadas con una solución de H_2SO_4 (2M), utilizando 5 ml de esta solución por gramo de muestra.

El procedimiento fue el siguiente: la muestra se coloca en un vaso de precipitado, se adiciona la solución H_2SO_4 , se agita y con leve calentamiento se evapora el agua. Se deja secar y se filtra.

III.2.4 Calcinación

Al obtener cada uno de los materiales después del filtrado, se toma una muestra para colocarlos en capsulas de porcelana y someterlos a calcinación en una mufla a una temperatura de 400°C durante toda una noche, para eliminar el H_2O ; por otra parte, hay que evitar exceder el tiempo de calcinación para que no exista pérdida de H_2SO_4 . El equipo a utilizar se mantiene hermético en la campana de extracción ya que estamos manejando ácido sulfúrico y al calcinar el material este puede desprender vapores los cuales son tóxicos.

III.3 CARACTERIZACIÓN

La caracterización de los catalizadores se realizó en su mayoría en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías (CNMN).

En dicho centro que se concentra equipo científico de alta tecnología, con personal científico y técnico capacitado para obtener el máximo aprovechamiento del equipo y que da servicio a la comunidad científica del Instituto. [27]

III.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

El equipo empleado es un Difractómetro de la marca Rigaku modelo Miniflex 600 con un tubo de rayos X con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), foco lineal de 40 kV y 15 mA. En el haz incidente se colocó una rendija soller con filtro de Ni y rendija de 0.5 mm.

En la óptica difractada se utilizó un detector Dtex ultra de alta velocidad para obtener los patrones de difracción de alta calidad en menos tiempo. Se realizaron mediciones en geometría simétrica o de polvos (Θ - 2Θ) realizando el barrido de 3 a 65 grados con un tamaño de paso de 0.01 y una velocidad de 6 grados/min.



Figura III. 1 Difractómetro de rayos X (Rigaku). CNMN-IPN.

III.3.2 Espectroscopia FTIR

Se utilizó un espectroscopio FTIR de reflectancia total atenuada (ATR) Perkin Elmer Modelo Spectrum Two.

El equipo está preparado para recoger 60 espectros por segundo a una resolución de 16 cm^{-1} y trabajar en modo de reflectancia total atenuada (ATR).



Figura III. 2 Espectrómetro FTIR c/ATR (Spectrum Two). ESIQIE-IPN.

III.3.3 Espectroscopia Raman

El equipo empleado es el Espectrómetro micro-Raman confocal LAB-RAM Hr800. Este instrumento se utiliza para adquirir espectros Raman de las muestras de estado sólido. Se pueden observar las frecuencias vibracionales tan bajo como 75 cm^{-1} . Incluye detector CCD (dispositivo de carga acoplada) y la imagen óptica que permite concentrarse en partículas individuales tan pequeñas como 10 micrómetros de diámetro.



Figura III. 3 Espectrómetro Raman (LAB-RAM). CNMN-IPN.

III.3.4 Microscopia electrónica de barrido

Se utilizó un MEB de Ultra Alta Resolución modelo JSM 7800F marca JEOL, tiene una resolución de 1.2 nm a 1 kV de aceleración y de 0.8 nm a 15 kV.

Tiene instalado:

- Detector EDS (dispersión de energía de rayos X) con una ventana de detección de 30 mm² y un detector EBSD (difracción de retro dispersión de electrones) marca EDAX.
- Detector STEM (microscopio electrónico de transmisión de barrido).
- Electrones retro dispersos y tres de electrones secundarios.
- Sistema de desaceleración de electrones útil para materiales no conductores y sensibles al haz de electrones.
- Limpiador de plasma.

Se trabajó a 10 kV con amplificación x1000, x5000, x10000, x20000.



Figura III. 4 Microscopio Electrónico de Barrido de Ultra Alta Definición (JEOL). CNMN-IPN.

III.4 ADSORCIÓN DE PIRIDINA

La experimentación para la adsorción de piridina utilizando FTIR, fue la siguiente:

Se colocaron 5 g de catalizador en una capsula de porcelana y se metieron en una mufla a 200°C por 15 minutos.

Se retiraron los catalizadores de la mufla. se colocó una pequeña cantidad del catalizador en el FTIR acoplado a ATR y se leyó su espectro.

Otra cantidad de catalizador se disolvió en unas gotas de piridina, se mezcló y se colocó en el FTIR acoplado a ATR y se leyó su espectro.

Esquema III. 2 Adsorción de Piridina con FTIR.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y

DISCUSIONES

En la Figura IV.1 se puede ver la Titania pura en la fase Rutilo, donde se observan picos en 2θ a 27.2°, 36.3, 41.3, 54.2, 56.7, 62.7 y 69.1 correspondientes a los planos (110), (101), (111), (211), (220), (002), y (301) debidos a la fase rutilo de TiO_2 . (JCPDS 84-1286), con parámetros de red $a=b$ 4,5925°A y $c=2,9578$.

También fueron identificados planos cristalinos de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la muestra pura, estos picos están localizados a $2=\theta$ en 25.57, 35.14, 37.76, 43.33, 46.16, 52.53, 57.47, 61.27, 66.49, 68.18, y 76.84, correspondientes a los planos (012), (104), (110), (113), (202), (024), (116), (018), (214), (300), y (010) respectivamente (JCPDS 42-1468). Y finalmente en la mezclas de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se pudo observar la obtención de ambas fases (la fase rutilo del TiO_2 y la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), la intensidad de los picos en $\text{TiO}_2\text{-30}$, $\text{TiO}_2\text{-40}$.y $\text{TiO}_2\text{50}$ son semejantes. No se observa la formación de otras fases.

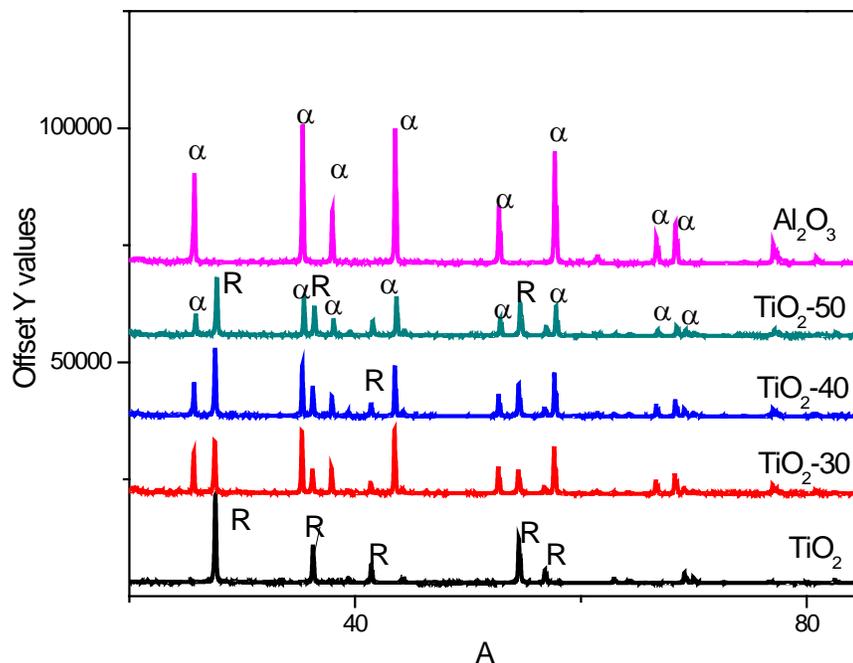


Figura IV. 1 Difracción de Rayos X del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

Los sólidos fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja en la Figura IV.2 se puede observar los espectros de las diferentes preparaciones, los espectros fueron tomados en la región de 3500 a 500 cm^{-1} .

A mayores números de onda están localizadas las bandas debido a la tensión de grupo C-H en 2932 , 2962 y 2989 cm^{-1} aproximadamente.

Bandas a 1054 , 1036 , 1015 cm^{-1} respectivamente, son características de iones sulfato con una simetría C_{2v} (ligando bidentado). No se muestran otras bandas.

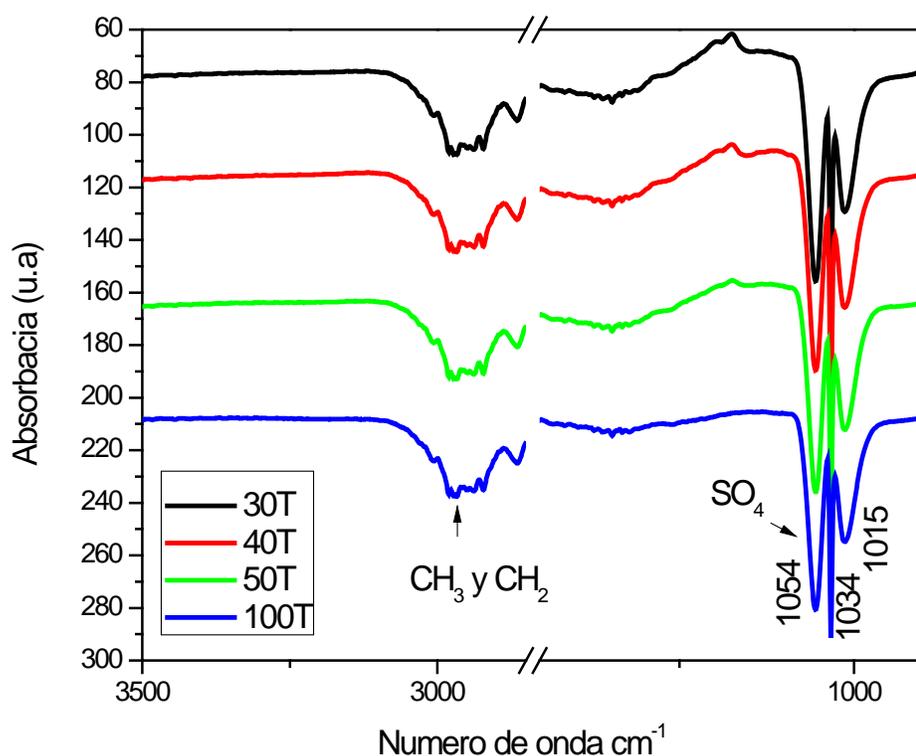


Figura IV. 2 Espectro FTIR del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

La Figura IV.3 muestra el espectro Raman de los catalizadores de Al_2O_3 sobre TiO_2 , variando el contenido de TiO_2 . En todas las preparaciones se presentan unas bandas características de la fase rutilo con picos a 140.2, 235.5, 445.8, 609.5 cm^{-1} . Se puede ver que los picos de la fase rutilo son más intensos en el TiO_2 (al 100%) y a medida que se adiciona el Al_2O_3 la intensidad de los picos disminuye.

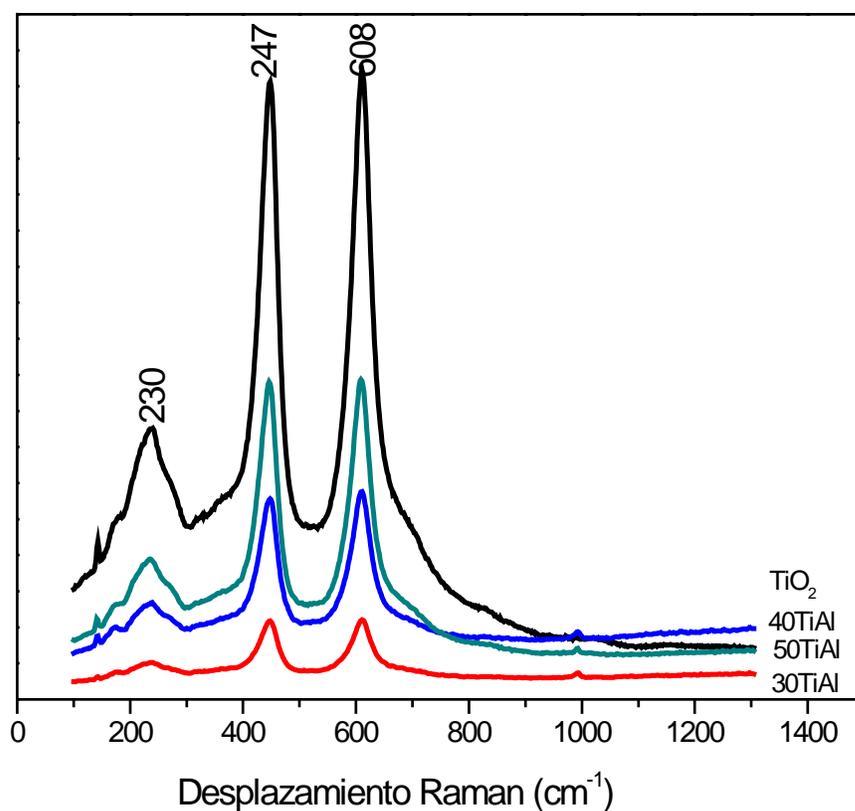


Figura IV. 3 Espectro Raman del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

Por esta técnica no se observan otras fases, en la Tabla IV.1 se presentan los resultados obtenidos para la fase rutilo de otro trabajo para su comparación. Las señales más intensas son obtenidas en los modos Raman Eg y A1g, menos intensos son B1g y multi-fotón, todos de la fase Rutilo.

Tabla IV. 1 Desplazamientos Raman de TiO_2

	Desplazamientos Raman (cm^{-1})	Modos Raman
Rutilo		
	143	B1g
	236	Procesos multi-foton
	447	Eg
	612	A1g
	825	B2g
Anatasa		
v1	144	Eg
v2	197	Eg
v3	399	B1g
v4	516	A1g
v5	639	Eg

El análisis por espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) de adsorción en piridina en materiales sólidos ácidos, nos permite determinar cuantitativamente y cualitativamente los sitios ácidos y diferenciar entre los diferentes tipos de sitios ácidos Lewis y/o Brönsted presentes en los materiales sólidos ácidos; así también como determinar la fuerza de estos sitios por efecto de la temperatura. Para esto se utilizan las bandas específicas que se generan en el espectro cuando la piridina en fase gas se adsorbe de diferentes formas en las muestras (Tabla IV.2).

Tabla IV. 2 Tipos de sitios acido obtenidos con la adsorción de Piridina

Adsorción cm^{-1}	Piridina	Tipo de sitio ácido
1445	Piridina	Lewis
1490	Piridina + ión piridonio	Lewis-Brönsted
1545	Ión piridonio	Brönsted
1576	Piridina	Lewis
1600	Piridina	Lewis
1635	Ión piridonio	Brönsted

De acuerdo a la Figura IV.4, la señal a 1543 cm^{-1} indica la presencia de sitios tipo Brönsted en éstos materiales, ésta señal es ocasionada por iones piridonio que se forman por la transferencia de protones desde los grupos hidróxicos del material a la base orgánica utilizada como molécula prueba (piridina). Hacia mayores números de onda se encuentra otro grupo de bandas que corroboran estas asignaciones. A 1600 cm^{-1} se presenta una banda que sigue un comportamiento idéntico con la banda 1443 cm^{-1} , lo que nos permite signarla como sitios tipo Lewis fuertes, mientras que la señal a menor energía a 1575 cm^{-1} se asigna a sitios Lewis débiles.

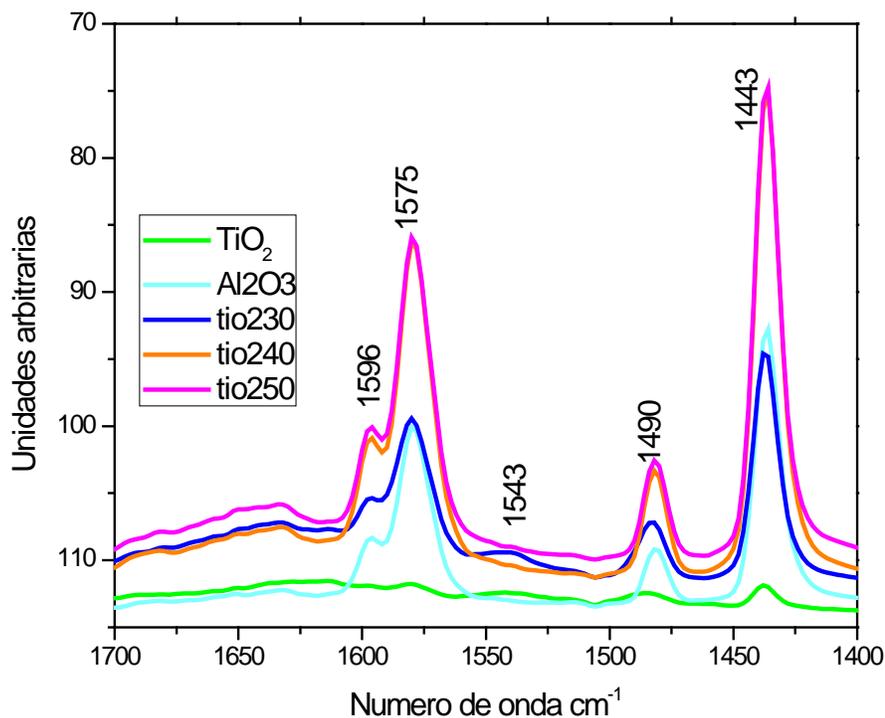


Figura IV. 4 Espectro FTIR del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (Absorción de Piridina)

Como se puede ver en todas las preparaciones se tiene acidez tipo Lewis poca acidez es presentada para el catalizador de TiO_2 puro, sin embargo la Al_2O_3 presenta buena acidez tipo Lewis, en las mezclas la acidez se incrementó de manera considerable, y se incrementa cuando la adición de Al_2O_3 es mayor, incluso en la muestra TiO_2 -30 se observa la presencia de sitios Brönsted.

La acidez se incrementa debido a que cuando un material es sulfatado se genera la siguiente estructura.

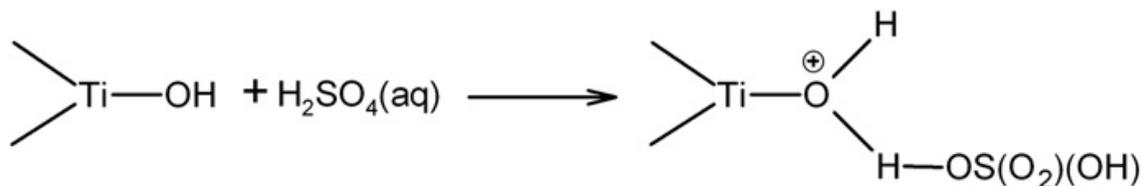


Figura IV. 5 Espectro generación de la acidez mediante la sulfatación

La micrografía del Al_2O_3 Figura IV.6a se puede observar grandes estructuras con morfología irregulares. En la Figura IV.6a se puede ver la aglomeración de partículas semiesféricas apiladas una sobre la otra, impidiendo la medición del tamaño de partícula, con un tamaño quizás tres veces mayor a la micra. La Figura IV.6b es el EDS puntual de la imagen, determinando la composición química, encontrando como es de esperarse, la alfa alúmina como único componente.

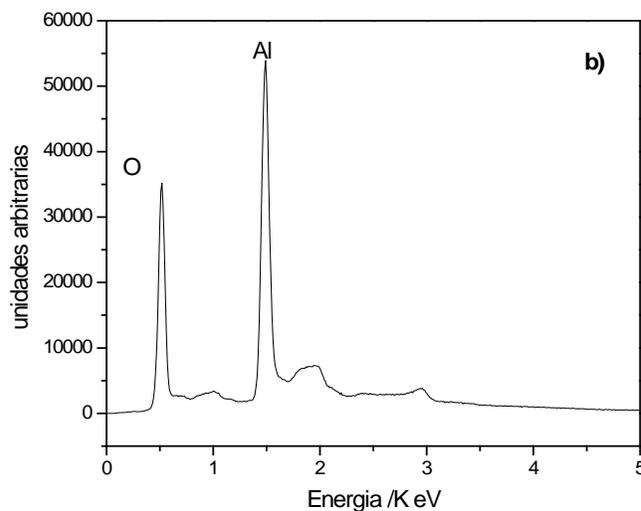
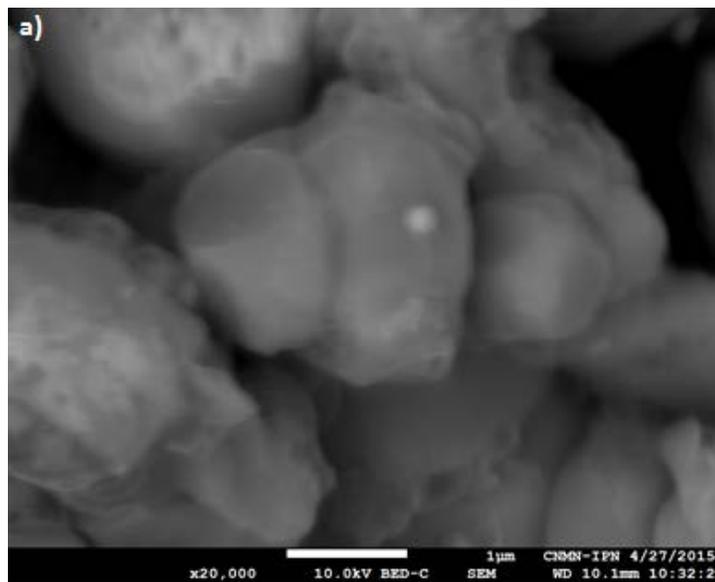


Figura IV. 6 Micrografía obtenida por SEM de Al_2O_3 .

El TiO_2 (Figura IV.7a) al 100% presenta un contraste de fase y una formación irregular de las partículas, en ella se muestra la formación de barrillas de gran longitud, lo que dificulta la medición sobre las barrillas, la formación de pequeñas partículas semiesféricas de aproximadamente 100 nm. Las barrillas tienen un tamaño mayor a la micra. Estas estructuras son difíciles de medir, debido a que sobre ellas se encuentran las partículas esféricas. La Figura IV.7b presenta el EDS con la composición química de TiO_2 .

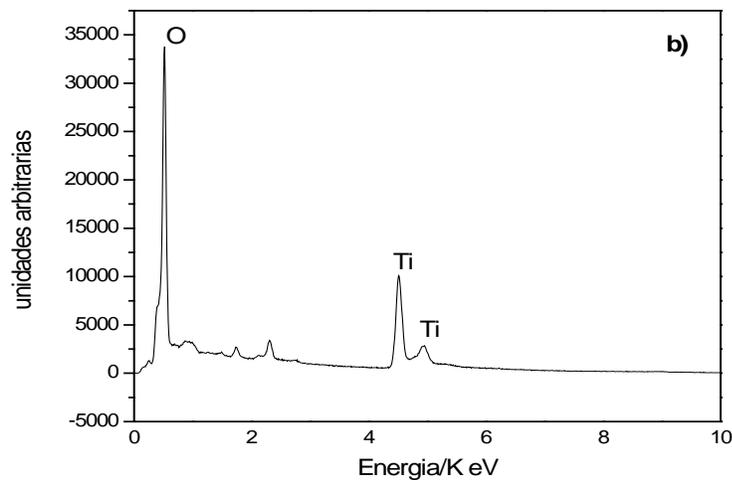
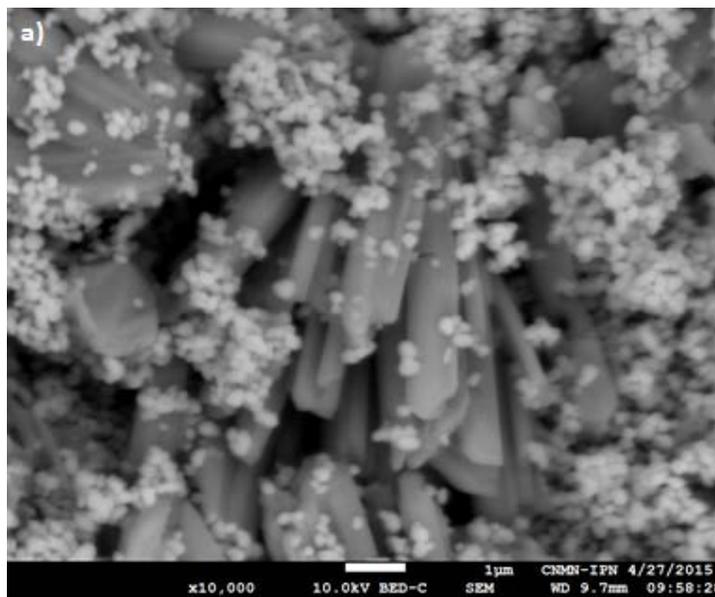


Figura IV. 7 Micrografía obtenida por SEM de TiO_2 .

En la Figura IV.8a se observa la micrografía de la muestra de TiO_2 - 30, en donde presenta mucha similitud con la muestra de TiO_2 al 100%. Además, se puede ver el contraste de fases y la formación de barrillas y sobre ellas las partículas semiesféricas de aproximadamente 100 nm. Las barrillas difícilmente pudieron medirse, debido que en la superficie se encuentran las partículas semiesféricas. La Figura IV.8b presenta el EDS mostrando la mezcla de ambas fases.

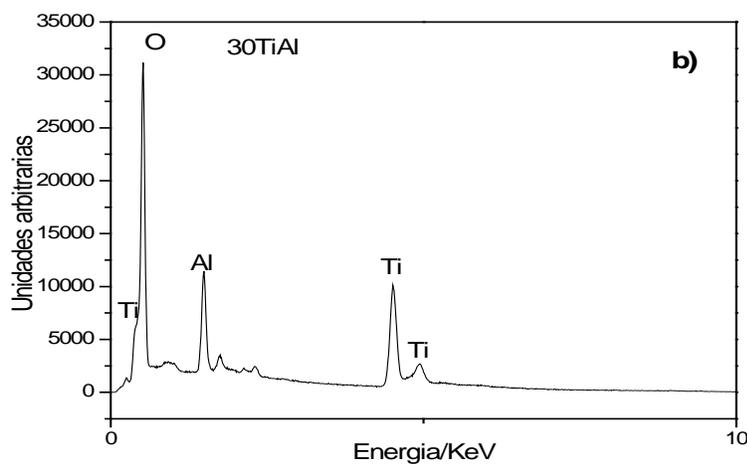
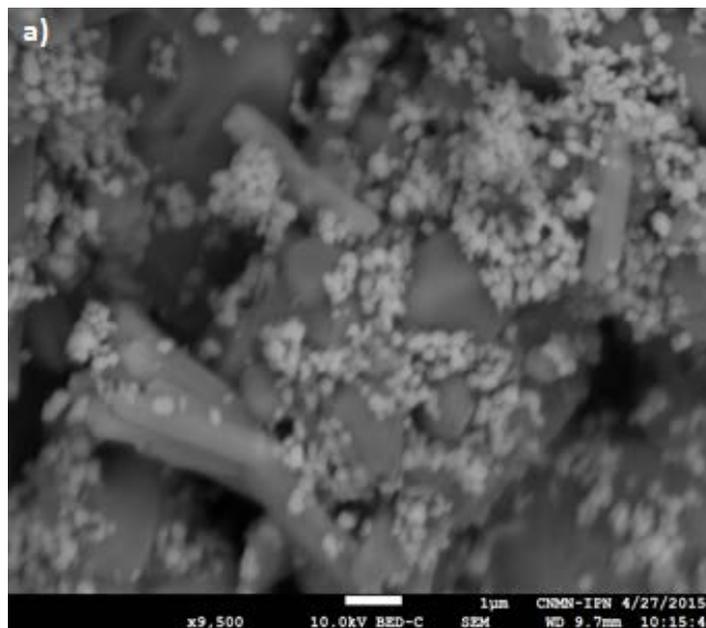


Figura IV. 8 Micrografía obtenida por SEM de TiO_2 - 30.

En la Figura IV.9a se presenta la micrografía de la composición TiO_2 - 40 se puede observar también un contraste de fases, a diferencia de las muestras anteriores no se observa la formación de barrillas, se observa la formación estructuras similares al Al_2O_3 y sobre ellas la otra fase con partículas semiesféricas de similar tamaño, es decir menor a los 100nm. La Figura IV.9b El EDS de la muestra 40TiAl apreciándose la composición química de la mezcla

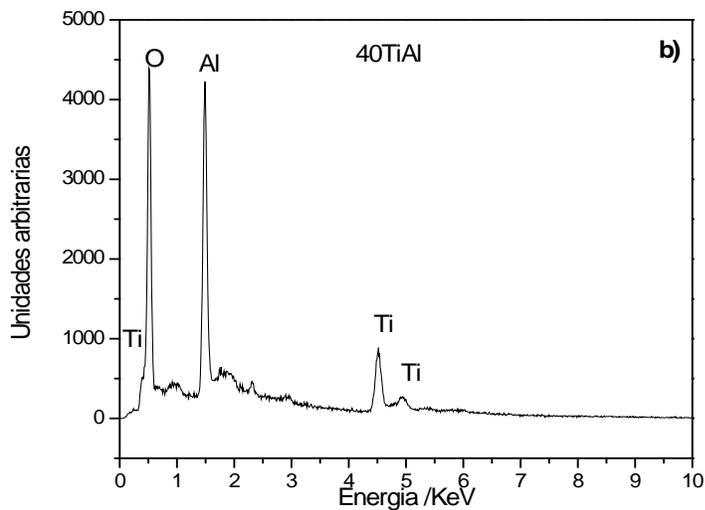
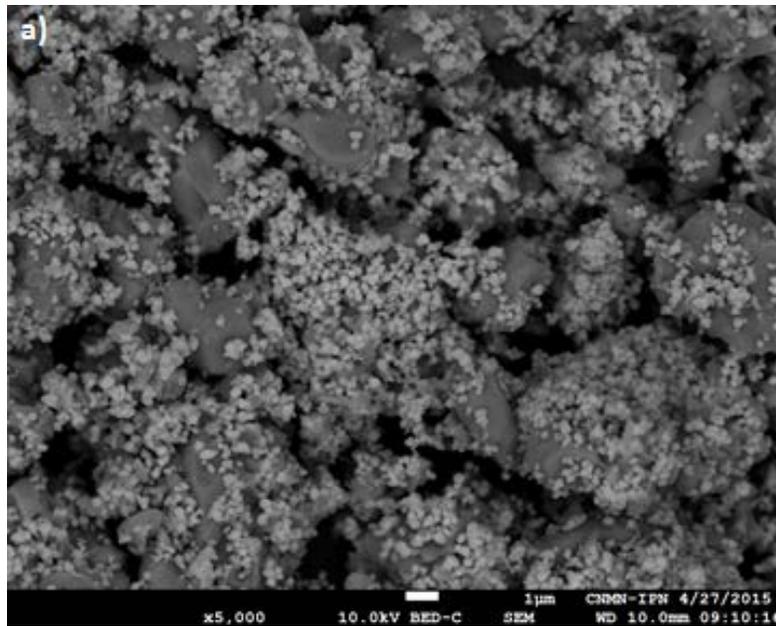


Figura IV. 9 Micrografía obtenida por SEM de TiO_2 - 40.

En la micrografía obtenida para la muestra TiO_2 - 50 mostrada en la Figura IV.10a presenta la formación de estructuras similares a la Al_2O_3 y estructuras similares al TiO_2 , es decir la formación de las barrillas, de hecho se realizó una amplificación mostrada en la Figura IV.11 para mostrar la formación de las barrillas. Sobre ambas estructuras también es observada la formación de pequeñas partículas semiesféricas. La composición química de la mezcla es mostrada en la Figura IV.10b, con un incremento en la composición para el TiO_2 .

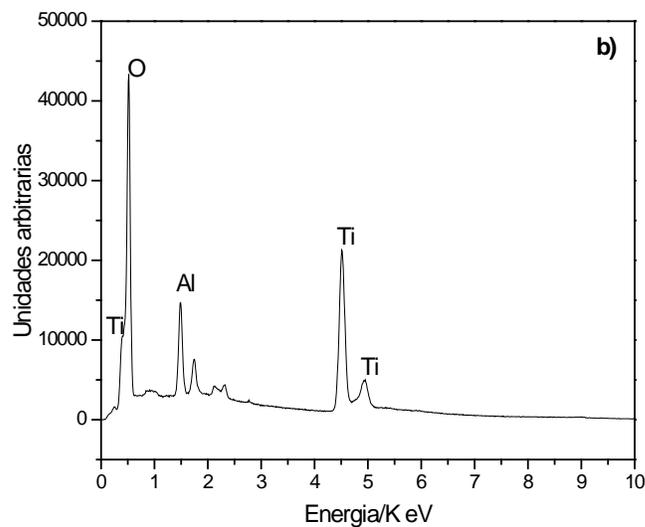
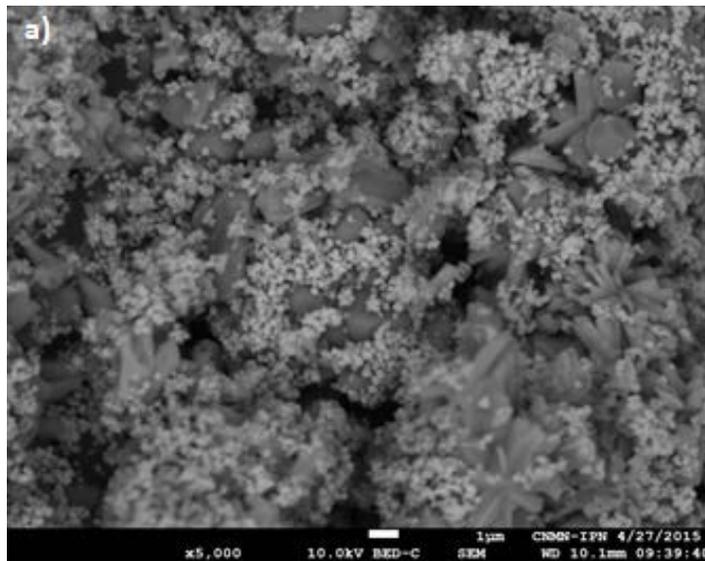


Figura IV. 10 Micrografía obtenida por SEM de TiO_2 - 50.

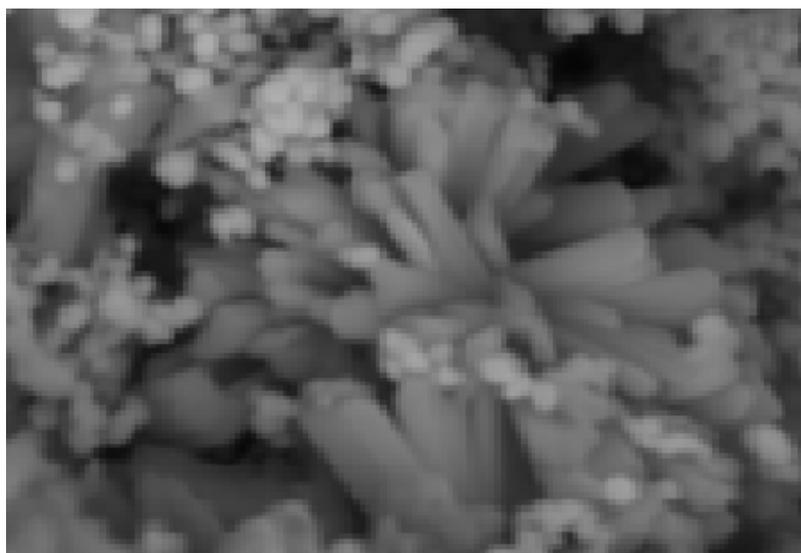


Figura IV. 11 Ampliación de la micrografía obtenida por SEM de TiO_2 - 50.

Finalmente la Tabla IV.3 presenta la composición química en % peso y % atómico, en la que se observa un incremento en peso de TiO_2 en cada preparación de mezcla. En el caso del TiO_2 y Al_2O_3 simple no se ve otro componente.

Tabla IV. 3 Composición química de los catalizadores

Material	Elemento	% Peso	%Atómico
TiO_2 - 30	O K	45.51	69.58
	Al K	6.53	5.92
	Ti K	47.96	24.5
TiO_2 - 50	O K	40.39	66.39
	Al K	2.06	2.01
	Ti K	57.55	31.6
Al_2O_3	O K	42.42	55.4
	Al K	57.58	44.6
TiO_2	O K	51.6	76.14
	Ti K	48.4	23.86

En los últimos 40 años se han desarrollado más de trescientos sólidos ácidos, básicos y ácidos- básicos, sin embargo el número de catalizadores ácidos es mayor debido a la demanda que tienen por parte de la industrial de la refinación del petróleo y la industria petroquímica.

Tabla IV. 4 Procesos industriales en los que se hace uso de la catálisis acida

Tipo de proceso	
Isomerización	Desintegración (craking)
Alquilación	Hidratación
Eterificación	Oligomerización y polimerización
Animación	Procesos MTG/MTO
Deshidratación y condensación	Hidrodesintegración
Aromatización	Hidrogenación
Esterificación	MTBE a i-C ₄
Dismutación	Otros

La Tabla IV.5 contiene los tipos de catalizadores usados en los procesos industriales anteriores.

Tabla IV. 5 Tipos de catalizadores ácidos

Tipos de catalizadores		
Zeolitas	Sólidos ácidos	Óxidos complejos
Óxidos	Arcillas	Polisiloxanos sulfonatados
Resinas con ión de intercambio	Enzimas	Carbonatos
Fosfatos	Sulfatos	

Las tablas anteriores son mostradas únicamente para hacer referencia a las posibles aplicaciones de los sólidos ácidos preparados en este trabajo. Como ya se ha mencionado los catalizadores ácidos se usan en una gran variedad de reacciones en las interfaces sólido gas o bien líquido-sólido con el fin de entender los mecanismos de su acción catalítica y selectividad y super acidez, las interacciones que se generan entre sólidos y los agentes dopantes y estos metales soportados. Los sólidos súper ácidos se han aplicado sobre todo en los procesos de refinación del petróleo. Debido a la acción promotora de SO_2 los sólidos pueden llegar a ser súper ácidos, y se debe a que las especies $\text{S}=\text{O}$ son especies catalíticamente activas, donde la interacción del sulfato con los cationes metálicos que actúan como sitios Lewis, como fue observado por la adsorción de la piridina.

CONCLUSIONES

- Se prepararon catalizadores de TiO_2 - Al_2O_3 con diferente relación molar los cuales fueron sulfatados para generar un incremento en la acidez.
- La acidez fue determinada mediante la adsorción de piridina, observando un notable incremento en la mezcla de los sólidos, en comparación con los sólidos puros.
- Se observó un fuerte acidez tipo Lewis con un incremento en la fuerza acida, cuando se incrementa la cantidad de Al_2O_3 en el sólido.
- Los materiales fueron caracterizados por espectroscopía FTIR donde se observó la adsorción de los grupos sulfatos sobre los diferentes materiales.
- Difracción de rayos X mostro la fase alfa de la alúmina y la fase rutilo de la Titania y en mezcla de óxidos se pudo diferenciar ambas fases.
- Por Raman únicamente se pudo ver la fase rutilo de la Titania.
- Por microscopia de barrido se pudo observar para la alúmina la formación de grandes cúmulos de partículas esférica y para la Titania la formación de barrillas, en el caso de la mezcla de óxidos se ve la formación de ambas morfología, tanto de barillas y pequeñas partículas esféricas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Albright, L. F. Oil Gas J. 26 (1990)70.
- [2] Arata, K. Adv. Catal. 37(1990)165.
- [3] B. D. Cullity S.R. Stock "Elements of X-Ray Diffraction" 3a. Ed Prentice Hall 2001.
- [4] B. Schrader, Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Academic Press (1990).
- [5] Bardin, B. B.; Davis, R. J.; Neurock, M. J. Phys. Chem. B 104(2000)3556.
- [6] Bensitel M., O. Saur, J. –C. Lavalley y B. A. Morrow, Mater. Chem. Phys., 19 (1988) 147.
- [7] C. Domínguez, J. García, M. A. Pedraz, A. Torres, M.A. Gaán. Catal Today 40(1998)85.
- [8] C.L. Pang H. Raza, S.A. Haycock, G. Thornyon. Appl. Surf. Sci. 157 (2000) 233.
- [9] Campelo J. M., A. García, D. Luna y J. M. Marinas. J. Catal. 111, (1988) 106-119.
- [10] Camplo, J. M.; Chiment, M. S.; Martinas, J. M., Appl. Catal A:Gen. 3(1982)315.
- [11] Ceti, G.; Ciambelli, P.; Perathoner, S.; Russo, P. Catal. Today. 75(2002)3.
- [12] Corma A., V. Fornes, M. I. Juan- Radajadell y J. M. López. Appl. Catal. A: General, 116 (1994)151.
- [13] Edgar Alan Buentello Alvarado "Desarrollo de Soportes Alúmina- γ /Zeolita- β con estabilizadores Térmicos de Calcio y Bario", pp. 15-20, 2011.
- [14] Falcón Perez S. J. Síntesis y caracterización de alúminas y alúminas modificadas por medio del método Sol-Gel. Tesis, Instituto Tecnológico de Pachuca, 2002.
- [15] Ferraro J. R., Nakamoto K. Introductory Raman Spectroscopy. Primera edición. Academic Press. 1994.
- [16] G. Stefanic, S. Music, S. Popovic, B. Grzeta, A. Sekulic, J. Phys. Chem. Solids 59 (1998) 879.

- [17] Gary, J. H.; Handwerk, G.E. *Petroleum Refining Technology and Economics* MARCEL DEKKER INC. New York, 1994.
- [18] Hernández Beltrán F., M. L. Guzmán Castillo, E. López Salinas, J.J Fripiat, J. Sánchez Valente, A. Rodríguez Hernández y J. Navarrete Bolaños. *J. Catal.*, 220 (2003) 317.
- [19] Hino M.y K. Arata, *J. Chem. Soc. Commun.*, (1979) 1148.
- [20] Hino M.y K. Arata, *J. Chem. Soc. Commun.*, (1980) 851.
- [21] Hino, M., Arata, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1979) 1148.
- [22] Hino, M.; Arata, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1982)315.
- [23] Hoffman, H. L. *Hydrocarbon Process* (1991)37.
- [24] <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>
- [25] <http://mty.cimav.edu.mx/xray/>
- [26] <http://www.jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/st3.html>
- [27] <http://www.nanocentro.ipn.mx/Servicios/Paginas/Educativos.aspx>
- [28] Huang, Y.; Zhao, B.; Xie, Y. *Appl. Catal. A: Gen.* 171(1998)65.
- [29] J. Zhang, Q. Xu, Z. Feng, M. Li, C. Li, "Importance of the Relationship between Surface Phases and Photocatalytic Activity of TiO₂", *Angew Chem Int.*, pp. 1766- 9, 2007.
- [30] Larsen, G.; Loreto, F.; Nesity, M.; Petkovu, Shobe, D. S. *J. Catal.* 164 (1996) 246.
- [31] López Fonseca Rubén, "Tema 6: Catalizadores Sólidos", Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco, EHU, pp. 7-10.
- [32] M. Burgos, M. Langlet. *J. Sol-Gel Sci.and Technology* 16(1999)267.
- [33] Morterra C. G. Cerrato, C. Emanuel y V. Bolis, *J. Catal.* 142 (1993) 349.
- [34] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Tercera Edición. John Wiley and Sons. 1978.
- [35] P. A. Connor, Kevin D. Dobson, J. McQuillan. *Langmuir* 15(1999)2402.
- [36] Pelizzetti, E., and Serpone, N., (eds.), *Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis*, Riedel, Dordrecht, Netherlands, 1986.

- [37] Peri, J.B., J.Phys.Chem., 69, 1965, 220.
- [38] Pines, H. Mhassen J., Adv. Catal., 16, 1960,40.
- [39] Pizzio, L. R.; Vázquez, P. G.; Cáceres, C. V.; Blanco, M. N. Appl. Catal. A: Gen. 256(2003)125.
- [40] R. L. Pozzo, Moguel A. Baltanás, A. E. Cassano Catal. Today. 39(1997).
- [41] Sánchez – Valente J., X. Bokhimi y J. A. Toledo. Appl. Catal. A, 264 (2004) 175 – 181.
- [42] Satoh, K.; Matsushashi, H.; Arata, K. Appl. Catal. A: Gen. 189(1999).
- [43] Scott, B. Hydrocarbon Process (1992)77.
- [44] Sheldon, R. A.; Downing, R. S. Appl. Catal. A: Gen. 189(1999)163.
- [45] Shwab, G. M., Kral, H., Proc. 3rd. Int. Congr., Paris, 20, 1964.
- [46] Tanabe K, A. Kayo y T. Yamaguchi, J. Chem. Soc. Commun., (1981) 602.
- [47] Tanabe K., M. Itoh, K. Morishigue y H. Hattori. Preparation of catalyts. Elsevier. Amsterdam, 1976.
- [48] Tanabe, K., “Solid Acids Bases”, Academic Press New York N. Y., 1970.
- [49] Trawczynski J., Appl. Catal. A. 144 (1996) 195- 203.
- [50] Trawczynski J., Ing. Eng. Chem. Res., 35 (1996) 241- 244.
- [51] Trolliet, C.; Coudurier, G.; Védrine, J. Topics in Catalysis 15, 1(2001)73.
- [52] V.N. Parnom Catal. Today 39(1997)137.
- [53] Y. Shimizu, T. Okamoto, Y. Takao. M. Egashira. J. Mol Vatal. A Chem 155(2000)183.
- [54] Yamadaya, M. S., K., Hokida, H. Shokubay (Tokio) 7, 13, 1965, 313.
- [55] Yori J. C., J. C. Luy y J. M. Parera, Appl. Catal., 46 1989, 103.